

(19) Japan Patent Office (JP)

(11) Laid-open Patent Application No.

(12) Laid-Open Patent Report (A)

Tokai10-140279

(P2002-18629A)

(43) Laid-open Date January 22, 2002

(51) Int.Cl. ⁸	ID Code	F1		
C22C 30/00		C22C 30/00		
19/00		19/00		Z
C22F 1/10		C22F 1/10		A
//C22F 1/00	601	1/00	601	
	602		602	

Examination Request Not Requested No. of Claims 17 FD (11 pages total) Continued on
back page

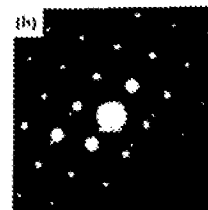
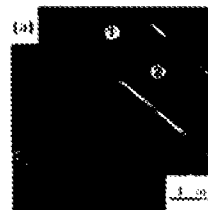
(21) 【Application Number】 Tokai H9-250069
(22) 【Application Date】 August 28, 1997
(31) No. of Asserted Priority Rights Tokai H8-65516
(32) Priority Date: September 13, 1996
(33) Nation Asserting Priority: Japan (JP)

(71) 【Applicant】 000002325
Seiko Instruments, Inc.
Nakashio 1-8 ban-chi, Mihama-ku, Ciba City,
Chiba Prefecture
(72) 【Inventor】 Osamu Takahashi
In Sii Nano Technology, Inc.
Nishi Taga 5-30-1 Tashiro-ku, Sendai city,
Miyajo Prefecture
(72) 【Inventor】 Yutaka Koyama
In Seiko Instruments, Inc.
Nakashio 1-8 ban-chi, Mihama-ku, Ciba City,
Chiba Prefecture
(72) 【Inventor】 Masaki Takahashi
In Seiko Instruments, Inc.
Nakashio 1-8 ban-chi, Mihama-ku, Ciba City,
Chiba Prefecture
(74) 【Agent】 100064285
【Attorney】 Keinosuke Hayashi

【Title of Invention】 Co-Ni Base Alloy

【Issue】 The high-elasticity alloys used in springs for miniaturized precision machinery, medical device parts, diaphragms used in supplying special gases for use in semiconductor manufacture and the like are demanded to have ever higher mechanical strength, fatigue strength, and corrosion resistance accompanying the miniaturization and increased rigor of usage conditions.

Photographic Figure



【Solution Means】 A Co-Ni base alloy wherein the main phase is formed from the face-centered cubic phase, the solute

atoms of which are of an element with a larger, or similar, atomic radius to the main constituents, Co, Ni, and Cr, are segregated to the dislocation core or to the stacking defects of the extended dislocations, and fine deformation twins $1\mu\text{m}$ to $0.1\mu\text{m}$ in thickness are formed in the mother phase. Cold working is performed at least a final room temperature, and thereafter aging processing is done at a temperature under the re-crystallization temperature in excess of 2000°C . The alloy composition is as follows. The weight ratios are at least Co 28~40%, Cr 18~25%, Mo 7~12%, and 0.1~1.0% for one or both Mn and/or Ti, Fe 1.1~3.0%, Nb 0.5~20%, $\text{C} \leq 0.05\%$, Ni 26~45%, as well as unavoidable impurities forming the Co-Ni base alloy.

【Field of Patent Claims】

[Claim 1] A Co-Ni base alloy characterized by the main phase being formed from the face-centered cubic phase, and the solute atoms of which are of an element with a larger, or similar, atomic radius to the main constituents, Co, Ni, and Cr, being segregated to the dislocation core, and fine deformation twins $1\mu\text{m}$ to $0.1\mu\text{m}$ in thickness being formed in the mother phase.

[Claim 2] A Co-Ni base alloy characterized by the inclusion of a hexagonal close-packed phase in a Co-Ni base alloy as written of in Claim 1.

[Claim 3] A Co-Ni base alloy characterized by the inclusion of at least Mo, Nb, and Fe in the solute atoms written of in Claim 1, and will be segregated to the stacking faults of the dislocation core or the extended dislocations due to plastic deformation.

[Claim 4] A Co-Ni base alloy characterized by the inclusion of at least $\Sigma 3$ dual phase in the deformation twin written of in Claim 1.

[Claim 5] A Co-Ni base alloy characterized by at least the final plastic working being cold working in any of the Co-Ni base alloys written of from Claim 1 to Claim 4.

[Claim 6] A Co-Ni base alloy characterized by being worked at a room temperature ambient temperature in the cold working written of in Claim 5.

[Claim 7] A Co-Ni base alloy characterized by being aging processed at a temperature lower than a re-crystallization temperature in excess of 200°C following the cold plastic working in any of the Co-Ni base alloys written of from Claim 1 to Claim 6.

[Claim 8] A Co-Ni base alloy characterized by age hardening by static strain aging in the aging processing written of in Claim 7.

[Claim 9] A Co-Ni base alloy characterized by the appearance of post-yield linear work hardening behavior in a temperature region from room temperature to 700°C on a tensile test true stress-true strain curve, a drop in yield strength and tensile strength accompanying the temperature rise from room temperature, and being at the minimum at 500°C , stress vibration (serration) appearing at the temperature at which these are minimized, and the yield strength and tensile strength amplitudes being amplified as the temperature rises above this temperature, and becoming largest at 700°C in any Co-Ni base alloy written of from Claim 1 to Claim 8.

[Claim 10] A Co-Ni base alloy characterized by the work hardening behavior and stress oscillation written of in Claim 9 depending on the dynamic strain aging.

[Claim 11] A Co-Ni base alloy characterized by the composition by weight ratios comprising at least Co 28~40%, Cr 18~25%, Mo 7~12%, and

0.1~1.0% for one or both Mn and/or Ti, Fe 1.1~3.0%, Nb 0.5~20%, C 0.05%, Ni 26~45%, as well as unavoidable impurities in any Co-Ni base alloy written of from Claim 1 to Claim 10.

[Claim 12] A Co-Ni base alloy characterized by the 0.0005~0.0500% of one or more of mixed metal, Y, Ce, B, or Mg in the Co-Ni base alloy written of in Claim 11.

[Claim 13] A Co-Ni base alloy characterized by a cold working rate of 20~90% in a Co-Ni base alloy written of in Claim 11 or Claim 12.

[Claim 14] A Co-Ni base alloy characterized by being aging processed at a temperature of 200~730°C following the cold plastic working in any of the Co-Ni base alloys written of from Claim 11 to Claim 13.

[Claim 15] A Co-Ni base alloy characterized by the composition by weight ratios comprising at least Co 31~37%, Cr 19~21%, Mo 9~11%, Mn 0.1~0.5%, Ti 0.3~0.7%, Fe 1.1~2.1%, Nb 0.8~1.2%, mixed metal 0.001~0.020%, B 0.001~0.010%, Mg 0~0.03%, Ni 29~35% as well as any unavoidable impurities in any Co-Ni base alloy written from Claim 11 to Claim 14.

[Claim 16] A Co-Ni base alloy characterized by a cold working rate of 30~80% in the Co-Ni base alloy written of in Claim 15.

[Claim 17] A Co-Ni base alloy characterized by being aging processed at a temperature of 440~650°C following the cold plastic working in any of the Co-Ni base alloys written of from Claim 15 or Claim 16.

【Detailed Description of Invention】

【0001】

{Technical Field Related to the Invention} This invention is a high-elasticity alloy used in springs for miniaturized precision machinery, medical equipment parts,

diaphragms used in supplying special gases for use in semiconductor manufacture, heat-resistant parts, and the like.

【0002】

[Prior Art] Conventionally, Co base alloys, Ni base alloys, and precipitation-hardened stainless steel, etc., existed as high-elasticity alloys with high corrosion resistance.

【0003】

[Issued Solved by the Invention] Among the conventional high-elasticity alloys Co base alloys have high mechanical strength, high fatigue strength, and superior corrosion resistance, and are known to have the maximum performance, however, high-elasticity alloys with even higher performance than the Co base alloys have been demanded accompanying the miniaturization of devices and the increased rigor of usage conditions.

【0004】

[Means to Solve the Issues] A work-induced martensite phase will be formed by (1) cold plastic working as a method for raising material strength in Co base alloys, Ni base alloys, or stainless steel. (For example, the alloy of US Patent 4,795,504)

(2) The γ' phase of (Co, Ni) 3 (Al, Ti, Nb) and the like is precipitated.

[0005] (For example, the alloy of Japanese patent 1374564)

(3) Carbides are precipitated.

(4) Other inter-metallic compounds are precipitated.

and the like are common. This invention, unlike such methods, performs work hardening by two methods: segregating the solute atoms of Mo, Nb, Fe and the like to the dislocation core or the stacking faults of the extended dislocation through cold plastic working the Co-Ni base alloy wherein the main constituents are Co, Ni, and Cr, making cross slip not prone to

occur, and forming fine deformation twins, thereby inhibiting slip dislocation, and subsequently strengthened by static strain age hardening by aging processing.

【0006】

[Embodiment State of the Invention] The Co-Ni base alloy of this invention is one that has been strengthened by the addition of Mo, Nb, Fe and the like to a Co, Ni, Cr matrix. There are also cases where the main phase is formed from the face-centered cubic lattice, and a trace second phase exists. However, in the Co-Ni base alloy of this invention, the existence of close-packed hexagonal lattices such as work-induced martensite phases (ϵ phase) and η phases has not been seen in structural observations at 1,000~50,000 \times by a transmission electron microscope (H-800, made by Hitachi), nor even in X-ray diffraction by X-ray diffraction equipment (Rotorflex Diffractometer made by Rigaku).

【0007】 The Co-Ni base alloy of this invention has low stacking fault energy, and due to cold plastic working being performed such that the ambient temperature is room temperature, the solute atoms such as Mo, Nb, Fe and the like, the atomic radii of which are larger or similar to Co, Ni, and Cr with an atomic radius of 1.25 Å in size, are strongly attracted and segregated to the dislocation core or the stacking faults of the extension dislocation, and thereby not prone to cross-slip[ping], and therefore, exhibit high work hardening capacity. Moreover, this effect becomes apparent if the size of the atomic radii is in excess of 1. Å.

【0008】 In addition, accompanying the plastic deformation due to working, minute $\Sigma 3$ twin deformation twins ($\Sigma 9$ twins may also be formed) of 1 μm to 0.1 μm in thickness are formed at high density in the mother phase, and high

work hardening capacity is obtained even though the action of blocking slip dislocation. Furthermore, the Co-Ni base alloy of this invention attracts solute atoms such as Mo, Nb, Fe and the like to the dislocation core or the stacking faults off the extended dislocation through aging processing at a temperature below the recrystallization temperature in excess of 200°C, thereby fixing the dislocation, in other words, a higher degree of strength characteristics is obtained through static strain aging.

【0009】 Furthermore, because the high work hardening capacity of the Co-Ni base alloy of this invention is exhibited not only at room temperature but also under high temperatures, it has the feature of high high-temperature characteristics as well. The Co-Ni base alloy of this invention exhibits linear work hardening behavior following yield in the temperature region from room temperature up to about 700°C in a pull-testing true stress-true strain curve in the temperature region from room temperature to high temperature. Thus, the yield strength and tensile strength drop in tandem with the temperature rise from room temperature, and are at a minimum at around 500°C. Stress oscillation (serration) is exhibited at the temperature at which this is minimized, and above this temperature the yield strength, tensile strength, and stress oscillation amplitude in tandem with the rise in temperature above this temperature. The appearance of this stress oscillation and the increase in yield strength and tensile strength is due to dynamic strain aging and as a result of the strengthening mutual action between the solute atoms such as Mo, Nb, Fe and the like and the dislocation in tandem with the rise in temperature, and the solute atoms in the deformation are segregated to the

dislocation core and the stacking faults of the extended dislocation, and therefore is not prone to contraction of the extended dislocations, due to dislocation cross slip or rising motion not being prone to occur. [0010] The composition by weight ratios is comprised of least Co 28~40%, Cr 18~25%, Mo 7~12%, and 0.1~1.0% for Mn and/or Ti, Fe 1~3.0%, Nb 0.5~2.0%, C \leq 0.05%, Ni 26~45%, as well as unavoidable impurities. In this composition, 0.0005~0.0500% of one or more of mixed metal, Y, Ce, B, or Mg may be added.

【0011】 Next we will describe the reasons for the composition ranges being limited as per the above. Co has a large autonomous work hardening capacity, and has the effect of reducing cutout fragility, raising fatigue strength, and raising high-temperature strength, however, The effect is weak at less than 28%, and when in excess of 40% the matrix becomes too hard, causing difficulty in working, in addition, the face-centered cubic lattice phase will become unstable relative to the close-packed hexagonal lattice phase, therefore it was set at 28~40%.

【0012】 Although Ni has the effect of stabilizing the face-centered cubic phase, maintaining workability, and raising corrosion resistance, in the Co, Cr, Mo, Nb, Fe constitution range of the alloy of this invention, it is difficult to obtain a stabilized face-centered cubic phase at less than 26% Ni, and in excess of 45% the mechanical strength falls. Therefore it was set at 26~45%. Cr is an indispensable constituent for assuring corrosion resistance, and has the effect of strengthening the matrix, however, the effect obtaining superior corrosion resistance is weak at less than 18%, and when over 25% the workability and toughness rapidly drop. Therefore it was set at 18~25%.

【0013】 Mo has the effect of making a solid solution in the matrix and strengthening it, the effect of increasing the work hardening capacity, as well as an effect of raising the corrosion resistance in tandem with Cr, however, the desired effect is not obtained at less than 7%, and the workability drops rapidly, and a fragile σ phase is prone to occur when over 12%, so this was set at 7~12%. Nb has the effect of making a solid solution in the matrix and strengthening it, as well as an effect of increasing the work hardening capacity, however, the effect is weak at less than 0.5%, and when in excess of 2.0% it becomes too hard, making workability drop. Therefore this was set at 0.5~2.0%.

【0014】 Fe has the effect of making a solid solution in the matrix and strengthening this, however, too much lowers corrosion resistance. A good effect was obtained at 1.1~3.0%. Furthermore, if Mo, Nb, and Fe are used in combination, The matrix solid solution strength and the work hardening are improved markedly over the use of Mo and Nb or Mo and Fe in combination, the maximum tensile strength obtained at both room temperature and high temperature is markedly higher, and it was also known that the effect shifting the temperature at which the peak tensile strength is exhibited at high temperature to the high temperature side becomes greater,

【0015】 Mn has deoxygenation and desulfurization effects, as well as an effect of stabilizing the face-centered cubic lattice phase, however, too much degrades the corrosion resistance and oxidation resistance. A good effect was obtained at 0.1~1.0%. Ti has a strong deoxygenation, denitrogenation, and desulfurization effect, as well as an effect of refining the ingot organization, the effect is weak at less than 0.1%. For

example, although 0.7% is not problematic, inclusions in the alloy increase if too much, and toughness drops due to η phase (Ni₃Ti) precipitation. Therefore this was set at 0.1~1.0%.

【0016】 Mixed metal, Y, and Ce all increase the purity of the alloy, and markedly improve the hot workability. Secondary effects include increased toughness, and improved intercrystalline corrosion. The Co-Ni base alloy of this invention has superior toughness and corrosion resistance even without the addition of these elements, however, these are further increased by addition of these elements. A good effect was obtained at 0.0005~0.0500%.

【0017】 Although B and Mg both have the effect of improving hot workability, too much conversely lowers hot workability and makes it prone to cracking. A good effect was obtained for either at 0.0005~0.0500%. Although C makes matrix into a solid solution and forms carbides with Cr, Mo, Nb, etc., it causes toughness to drop and corrosion resistance to degrade when in excess of 0.05%, so this was set at 0.05%.

【0018】 Furthermore, the following shows an optimum composition of the Co-Ni base alloy of this invention. The composition by weight ratios is comprised of Co 31~37%, Cr 19~21%, Mo 9~11%, Mn 0.1~0.5%, Ti 0.3~0.7%, Fe 1.1~2.1%, Nb 0.8~1.2%, mixed metal 0.001~0.20%, B 0.001~0.010%, C \leq 0.03%, Ni 29~35%, as well as unavoidable impurities.

【0019】 A Co-Ni base alloy of the above composition is smelted in a vacuum smelting furnace. The smelted ingot is plastic worked by common working [methods], and final cold plastic work of a working rate of 20~90% is performed at room temperature. Here, the working rate in excess of 20% shows the lower limit

value at which work hardening is exhibited for the above reasons, and the working rate below 90% is because a working rate in excess of 90% rapidly lowers the toughness. In the Co-Ni base alloy of this invention, the desired cold working rate in the optimum composition is 30~80%. Although the Co-Ni base alloy of this invention is a high-elasticity alloy with superior strength characteristics even with the cold plastic working kept as is, after the cold plastic working it becomes a high-elasticity alloy with even higher strength characteristics after age hardening by aging processing in an vacuum or an oxygen-free environment at a temperature of 200~730°C. Here, the temperature in excess of 200°C shows the lower limit value for the exhibition of age hardening, and the 730°C or less is due to softening due to re-crystallization starting when this temperature is exceeded. The desirable aging processing temperature to obtain sufficient age hardening and toughness in the optimal constitution in the Co-Ni base alloy of this invention is 440~650°C.

【0020】

[Embodiment] The following is a detailed description based on the embodiment. The Co-Ni base alloy of this invention was used along with a typical Co base alloy as a comparison material, and several type of cold rolled materials of 0.13mm in thickness were created by varying the cold rolling work rate and the aging processing temperature. In addition, several types of wires of 0.4mm wire diameter were likewise created by varying the cold wire drawing work rate and the aging processing time.

【0021】 Figure 8 shows the compositions of the alloys used by weight ratios. A~F were the Co-Ni base alloys of this invention, while G and H were the comparison material Co base alloys.

Figure 9 shows the plastic workability of each alloy as well as the tensile strength and Vickers hardness after aging processing when aging processing was performed for two hours at 600°C at a work rate of 80%. The Co-Ni alloy of this invention has about the same plastic workability compared to the Co base alloy, the tensile strength and Vickers hardness were higher, and the mechanical strength was superior.

【0022】 Figure 1 shows the organization under optical microscopy after homogenization heat treatment (1050°C × 24hrs) of the embodiment alloy C of the Co-Ni base alloy of this invention. Because of this, it was known to have a face-centered cubic lattice phase. Figure 2 shows a dark field electron micrograph (a) and an electron diffraction graph (b) of the embodiment alloy C rolled at a working rate of 70% at room temperature following homogenization heat treatment. Because the thin plate-shaped organization 2 with a thickness of 1 μm or less seen in (a) was not seen prior to the rolling work, these are deformation twins generated by the plastic working, and are known to be Σ3 twins according to Figure 3 where indices were applied to the electron diffraction graph of (b). In addition, it is known that the matrix remains a face-centered cubic lattice phase even if 70% cold rolling is performed.

【0023】 Figure 4 shows the relationship between the tensile strength and the aging processing temperature when aging processing of material rolled at a work rate of 80% in alloy C of the embodiment is performed while varying the temperature. Age hardening took place between aging processing temperatures between 200°C and 730°C, and particularly marked age hardening was seen between 440°C and 650°C. Figure 5

shows the true stress-true strain curve in tensile testing of the homogenization heat treated embodiment alloy C under temperatures from room temperature (R.T) to 1123K (850°C). Linear work hardening behavior was exhibited following yield in a temperature range from room temperature to 973K (700°C), and the yield strength and tensile strength dropped together with the temperature rise from room temperature, with the minimum shown at 773K (500°C).

A wave shape appeared at 773K, and the occurrence of stress vibration was seen. The yield strength, tensile strength, and stress vibration amplitude increased along with the temperature rise from 773K, and reached maximum at 973K (700°C). Further raising the temperature showed linear age hardening behavior up to around 400MPa at 1073K, parabolic age hardening behavior was shown when up to around 600MPa, and strength dropped. At 1123K, the stress range showing linear work hardening behavior was very up to about 200MPa, and the strength further decreased. (The conversion of kgf/mm² to MPa is as follows. 1kgf/mm² = 9.80665 MPa)

Figure 6 shows the organization under a transmission electron microscope when an elongation deformation of about 10% is applied at room temperature to the homogenization heat treated embodiment alloy C. The dislocation had high planarity and was evenly distributed, and implied that the stacking fault energy was low.

【0024】 Figure 7 shows the organization under a transmission electron microscope when elongation deformation of about 10% is applied at 973K (700°C) to the homogenization heat treated embodiment alloy C. The dislocations were largely wide in width, and it was seen to be accompanied by

extended dislocation stacking faults. Furthermore, from quantitative analysis of the elements according to the field emission transmission electron microscope (HF-2000 made by Hitachi), segregation of solute atoms of Mo, Nb, Fe and the like was seen in the stacking fault surfaces of the extended dislocations as well as adjacent thereto.

【0025】 Next, an effect was shown on the strength at room temperature and high temperature when Mo, Nb, and Fe were added either singly or in combination to the Co-Ni-Cr alloy. Figure 10 shows the yield stress (0.2% flow stress $\sigma_{0.2}$) and the tensile strength (σ_m) at room temperature (R.T), 873K (600°C), as well as 973K (700°C) for homogenization heat treated embodiment alloy C (Mo, Nb, Fe simultaneously added in combination to the Co-Ni-Cr alloy), Co-Ni-Cr alloy, Co-Ni-Cr-Mo alloy, Co-Ni-Cr-Mo-Nb alloy, and Co-Ni-Cr-Mo-Fe alloy. The alloy where Mo and Nb were simultaneously added in combination to the Co-Ni-Cr alloy increased both the yield stress and tensile strength more than adding Mo alone. The alloy where Mo and Fe were simultaneously added in combination to the Co-Ni-Cr alloy decreased both the yield stress and tensile strength compared to adding Mo alone. This implies that Mo and Nb have two effects of strengthening the matrix solid solution and increasing the work hardening capacity, but Fe only has an effect of strengthening the matrix solid solution. The embodiment alloy C in which Mo, Nb, and Fe have been simultaneously added in combination to the Co-Ni-Cr alloy has higher yield stress and tensile strength than other alloys, and the temperature at which peak strength at high temperature is obtained is shifted to the high temperature side at 973K, and an effect is seen of a marked rise in the maximum strength that cannot be

obtained by the simultaneous addition of Mo and Nb, or Mo and Fe in combination.

【0026】 After annealing the rolled material of 0.13mm in thickness for three hours in a vacuum, it was soaked with various chemical solutions (concentration 10%, solution temperature 60°C) using samples that had been polished using 1000 grain sandpaper, and the corrosion loss ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{hr}$) per unit of time and per unit of surface area investigated. The results are shown in Figure 11. Small corrosion loss and superior corrosion resistance compared to the Co base alloy is seen in the Co-Ni base alloy of this invention.

【0027】 Next, the fatigue strength was investigated by a double-bend fatigue test using samples of rolled material 0.13mm in thickness after aging processing. Figure 12 shows the fatigue limit of each alloy. The fatigue limit of the Co-Ni alloy of this invention was 95~103 kgf/mm^2 , far higher than that of the fatigue limit of the Co base alloy at 75~81 kgf/mm^2 , and so superior fatigue strength was seen.

【0028】

【Effect of the Invention】 The invention was embodied as described above, and yielded the following effects. The Co-Ni base alloy of this invention is a high-elasticity alloy with high mechanical strength, high fatigue strength, superior corrosion resistance as well as superior corrosion resistance, and therefore it is effective for use in devices requiring high loads, high corrosion resistance, and high reliability such as springs used in precision devices, medical devices, valve diaphragms used in supplying special gases for use in semiconductor manufacturing, heat-resistant parts, etc., and has the effect of being applicable to miniaturization and making things maintenance free, etc.

[Brief Description of Drawings]

[Figure 1] This photograph serves as a figure of the organization by optical microscope photography of the Co-Ni base alloy of this invention following homogenization heat treatment. (1050°C×24hrs).

[Figure 2] Photograph (a) serves as a figure of the organization by electron microscope photography of the Co-Ni base alloy of this invention after homogenization heat treatment and having been cold rolled at a work rate of 70%, and (b) is an electron diffraction graph.

[Figure 8] This is a table showing the composition of each alloy by weight ratios.

[Figure 9] This is a table showing the characteristics of each alloy.

[Figure 10] This is a table showing the characteristics of each alloy having been homogenization heat treated.

[Figure 11] This is a table showing the corrosion loss when each alloy was soaked in various chemical solutions.

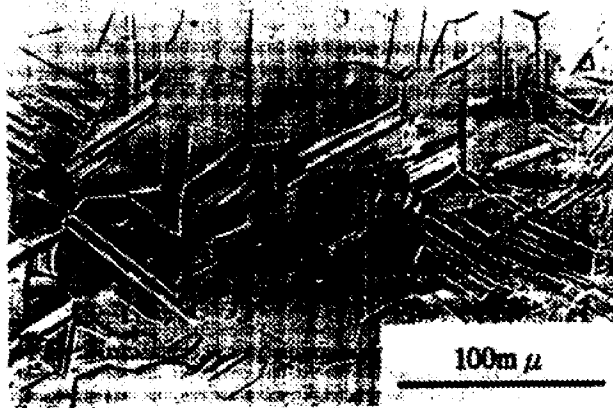
[Figure 12] This is a table showing the fatigue limits for each alloy.

[Explanation of Markers]

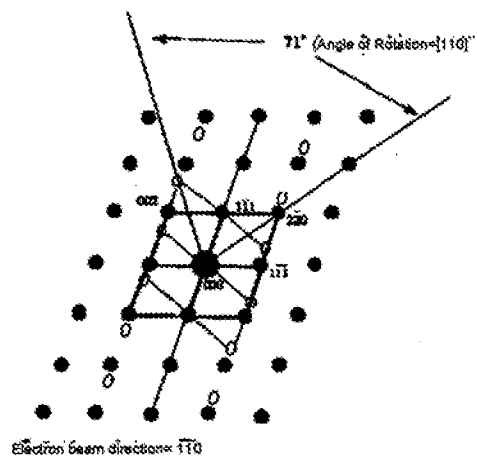
1 Matrix

2 $\Sigma 3$ twin

[Figure 1]
Photographic Figure

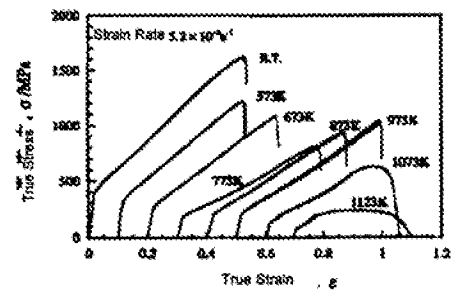


[Figure 3]

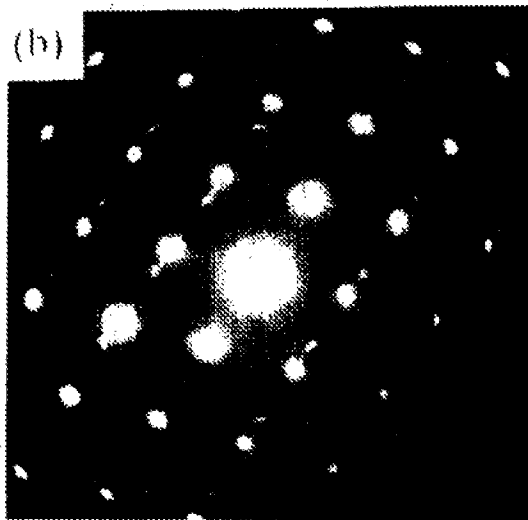
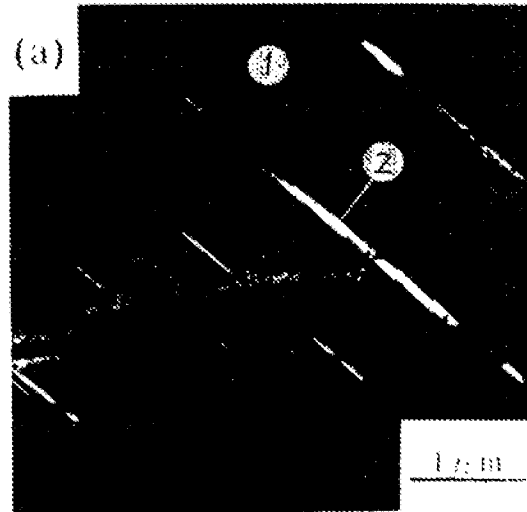


[End of Page 6]

[Figure 5]



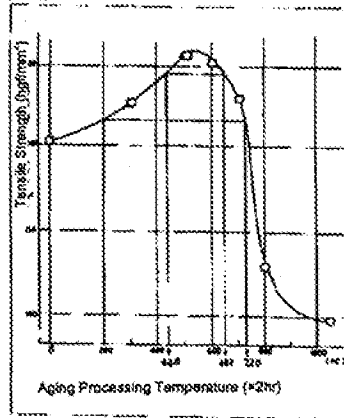
[Figure 2]
Photographic Figure



[Figure 12]

Characteristics		Fatigue Limit
Alloy		(Kgf/mm ²)
Alloy	A	102
	B	100
	C	103
	D	95
	E	101
	F	98
Alloy	G	75
	H	81

[Figure 4]



[Figure 9]

Characteristics Alloy		Tensile Strength (Kgf/mm ²)		Vickers Hardness (Hv)		Plastic Workability	
		Rolled material	Wire Material	Rolled material	Wire Material	Rolled material	Wire Material
Alloy	A	249	268	641	666	(O)	O
	B	247	266	648	670	O	O
	C	252	275	645	668	(O)	(O)
	D	285	301	678	703	O	▲
	E	243	262	631	655	(O)	O
	F	230	255	629	651	(O)	(O)
Alloy	G	211	237	589	604	(O)	(O)
	H	225	250	605	628	O	O

(O): Superior, O: Good, ▲: Somewhat degraded

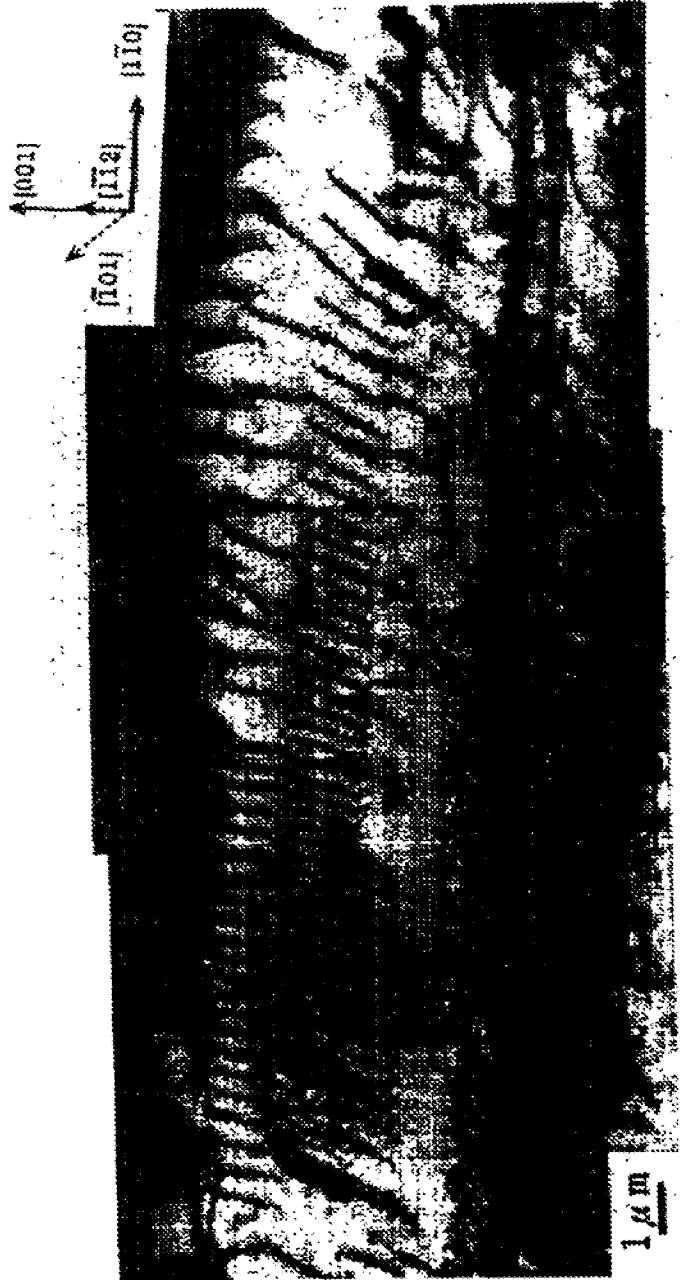
[Figure 7]

Photographic Figure



[End of Page 8]

[Figure 6]
Photographic Figure



[End of page 9]

[Figure 8]
(wt%)

	C	Co	Cr	Mo	W	Nb	Be	Mn	Si	Ti	Al	Fe	Ni	MM	B	Mg
Alloy A	0.01	39.8	21.0	9.2	-	1.1	-	0.2	-	0.5	-	1.6	26.8	0.01	0.01	0.01
B	0.02	35.9	24.8	9.1	-	1.3	-	0.3	-	0.6	-	1.6	25.2	0.01	0.01	0.01
C	0.02	34.1	20.3	10.0	-	1.1	-	0.2	-	0.6	-	1.4	32.3	0.01	0.01	0.01
D	0.01	28.5	23.7	11.8	-	1.0	-	0.2	-	0.5	-	2.6	31.7	0.01	0.01	0.01
E	0.01	28.5	21.5	10.3	-	1.9	-	0.2	-	0.6	-	1.7	35.2	0.01	0.01	0.01
F	0.02	18.2	8.0	11.8	-	2.0	-	0.2	-	0.5	-	1.7	40.4	0.01	0.01	0.01
Alloy G	0.02	38.3	12.0	4.1	4.0	-	-	0.8	0.9	0.6	0.1	22.7	16.5	-	-	-
H	0.08	40.0	20.0	7.0	-	-	0.8	2.0	0.3	-	-	14.8	15.0	-	-	-

MM: Mixed metal

[Figure 10]
Unit: MPa

Characteristics	R.T	873K	973K
Alloy	$\sigma_{0.2}$ σ_m	$\sigma_{0.2}$ σ_m	$\sigma_{0.2}$ σ_m
Co-Ni-Cr Alloy	187 1154	92 571	81 320
Co-Ni-Cr-Mo Alloy	281 1371	178 925	125 705
Co-Ni-Cr-Mo-Nb Alloy	361 1470	185 973	173 850
Co-Ni-Cr-Mo-Fe Alloy	343 1334	180 888	174 655
Embodiment Alloy C	400 1522	188 910	203 1020

[Figure 11]
(mg/cm²·hr)

Alloy	[Illegible]	Hydrochloric acid	Nitric Acid	Sulfuric Acid	Iron (II) Chloride	Copper (II) Chloride
Alloy A		0.1248	0.0007	0.0012	0.0010	0.0030
B		0.1022	0.005	0.0009	0.0008	0.0023
C		0.1230	0.0006	0.0010	0.0007	0.0027
D		0.0895	0.0005	0.0008	0.0005	0.0021
E		0.1150	0.0006	0.0009	0.0006	0.0028
F		0.1351	0.0010	0.0015	0.0012	0.0037
Alloy G		0.2720	0.0019	0.2070	2.7450	0.0098
H		0.1996	0.0011	0.1853	2.1173	0.0062

[End of Page 10]

Continued from front page

(51) Int.Cl. ⁸	ID Code	F1
C22F 1/00	623	C22F 1/00
	625	623
	630	625
		630F
		630B
		630A
		630C
		630G
	640	640A
	641	641B
	675	675
	685	685
	686	686
	691	691B
	694	694A

(72) Inventor Masahiko Chiba
1-32-12 Kita Matsuzono, Morioka City, Iwate Prefecture

[End of Page 11]



EXPERT TRANSLATION BUREAU, INC.

Telephone: (312) 759-9999 Facsimile: (800) 803-0676
1450 Sandpebble Drive, Suite 112, Wheeling, IL 60090

www.Expert-Translation.com

CERTIFICATE OF TRANSLATION

February 9, 2011

I, Tim Hallett, hereby certify that I am competent in both English and Japanese languages.

I further certify under penalty of perjury that translation of the aforementioned patent document:

[JP10140279_English.pdf]

from the Japanese language into the English language is accurate and correct to the best of my knowledge and proficiency.

Tim Hallett

Professional Translator



02.09.2011

Translator's Note:

The content expansion was just too great to fit everything one-to-one on each page (not without going to extremely small font sizes), so I inserted [End of page __] to mark the text by page throughout the document for easy reference.

Sincerely,

Tim Hallett

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140279

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 2 2 C 30/00		C 2 2 C 30/00
19/00		19/00
C 2 2 F 1/10		C 2 2 F 1/10
// C 2 2 F 1/00	6 0 1	1/00
	6 0 2	6 0 1
		6 0 2
審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-250069

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-285516

(32) 優先日 平8 (1996) 9月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地(72) 発明者 高橋 修
宮城県仙台市太白区西多賀5丁目30番1号
株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ
内(72) 発明者 児山 豊
千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セ
イコーインスツルメンツ株式会社内(72) 発明者 高橋 正氣
岩手県盛岡市向中野八日市場37-1

(74) 代理人 弁理士 林 敏之助

最終頁に続く

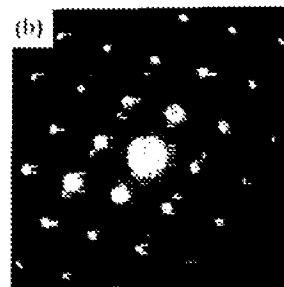
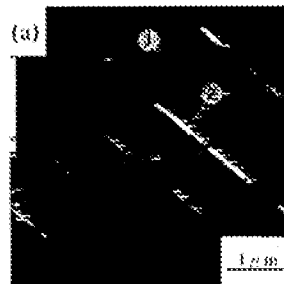
(54) 【発明の名称】 Co-Ni基合金

(57) 【要約】

【課題】 小型精密機器用ばね、医療機器部品、半導体製造用特殊ガス供給用バルブのダイヤフラム等に用いられる高弾性合金は、機器の小型化や使用条件の苛酷化に伴い益々高い機械的強度や疲労強度、耐食性を要求されるようになってきた。

【解決手段】 主たる相が面心立方相から成り、主成分のCo、Ni、Crよりも原子半径が大きいあるいは近似している元素の溶質原子が転位芯ないしは拡張転位の積層欠陥に偏析し、厚さ1μmから0.1μmの微細な変形双晶が母相内に形成されているCo-Ni基合金。少なくとも最終的に室温で冷間加工を施し、その後、200℃以上再結晶温度以下の温度で時効処理する。合金の組成は次の通りである。重量比で少なくとも、Co28~40%、Cr18~25%、Mo7~12%、Mn、Tiの1種以上0.1~1.0%、Fe1.1~3.0%、Nb0.5~2.0%、C≤0.05%、Ni26~45%、及び不可避不純物より成るCo-Ni基合金。

原図付加写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる相が面心立方格子相から成り、原子半径の大きさが1.2Å以上の元素、即ち、主成分のCo、Ni、Crよりも原子半径が大きいかあるいは近似している元素の溶質原子が転位芯ないしは拡張転位の積層欠陥に偏析し、厚さ1μmから0.1μmの微細な変形双晶が母相内に形成されていることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項2】 請求項1記載のCo-Ni基合金において、最密六方格子相を含まないことを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項3】 請求項1記載の溶質原子は少なくともMo、Nb、Feを含み、塑性変形により転位芯ないしは拡張転位の積層欠陥に偏析することを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項4】 請求項1記載の変形双晶には少なくともΣ3双晶が含まれ、塑性変形により母相内に形成されることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項5】 請求項1から請求項4のいずれか一項記載のCo-Ni基合金において、少なくとも最終の塑性加工は冷間加工であることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項6】 請求項5記載の冷間加工において、周囲温度が室温で加工されることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項7】 請求項1から請求項6のいずれか一項記載のCo-Ni基合金において、冷間塑性加工の後、200℃以上再結晶温度以下の温度で時効処理されることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項8】 請求項7記載の時効処理において、静的ひずみ時効により時効硬化することを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項9】 請求項1から請求項8のいずれか一項記載のCo-Ni基合金において、室温から高温までの温度領域における引張試験の真応力-真ひずみ曲線上に、室温から約700℃までの温度領域で降伏後に直線的な加工硬化挙動が現れ、室温から温度上昇とともに降伏強度、引張強度は低下して約500℃で極小となり、その極小となる温度で応力振動（セレーション）が現れ、その温度以上では温度の上昇とともに降伏強度、引張強度、応力振動の振幅は増大し、約700℃で極大となることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項10】 請求項9記載の加工硬化挙動と応力振動は、動的ひずみ時効によるものであることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項11】 請求項1から請求項10のいずれか一項記載のCo-Ni基合金において、組成は重量比で少なくとも、Co28～40%、Cr18～25%、Mo7～12%、Mn、Tiの1種以上0.1～1.0%、Fe1.1～3.0%、Nb0.5～2.0%、C≤

0.05%、Ni26～45%、及び不可避不純物より成ることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項12】 請求項11記載のCo-Ni基合金に、ミッシュメタル、Y、Ce、B、Mgの1種以上を0.0005～0.0500%加えたことを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項13】 請求項11、または請求項12記載のCo-Ni基合金において、冷間加工率を20～90%とすることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項14】 請求項11から請求項13のいずれか一項記載のCo-Ni基合金において、冷間塑性加工の後、200～730℃の温度で時効処理されることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項15】 請求項11から請求項14のいずれか一項記載のCo-Ni基合金において、組成は重量比で、Co31～37%、Cr19～21%、Mo9～11%、Mn0.1～0.5%、Ti0.3～0.7%、Fe1.1～2.1%、Nb0.8～1.2%、ミッシュメタル0.001～0.020%、B0.001～0.010%、Mg0.001～0.010%、C≤0.03%、Ni29～35%、及び不可避不純物より成ることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項16】 請求項15記載のCo-Ni基合金において、冷間加工率を30～80%とすることを特徴とするCo-Ni基合金。

【請求項17】 請求項15、または請求項16記載のCo-Ni基合金において、冷間塑性加工の後、440～650℃の温度で時効処理されることを特徴とするCo-Ni基合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、小型精密機器のばね、医療機器部品、半導体製造用特殊ガス供給用バルブのダイヤフラム、耐熱部品等に用いられる高弾性合金である。

【0002】

【従来の技術】従来、高耐食性を有する高弾性合金として、Co基合金、Ni基合金、析出硬化型ステンレス鋼等があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の高弾性合金の中でもCo基合金は機械的強度が高く、疲労強度も高く、耐食性に優れ、最高の性能を有することで知られているが、機器の小型化、使用条件の苛酷化に伴い、Co基合金よりも更に高い性能を有する高弾性合金が要求されるようになってきた。

【0004】

【課題を解決するための手段】Co基合金やNi基合金あるいはステンレス鋼において、材料の強度を上げる方法としては、

(1) 冷間塑性加工により加工誘起マルテンサイト相を形成させる。(例えば、アメリカ特許4,795,504の合金)

(2) (Co, Ni)₃(Al, Ti, Nb)等の γ' 相を析出させる。

【0005】(例えば、日本特許第1374564号の合金)

(3) 炭化物を析出させる。

(4) その他の金属間化合物を析出させる。

等が一般的である。本発明はこのような方法とは異なり、Co, Ni, Crを主成分とするCo-Ni基合金を冷間塑性加工することにより、Mo, Nb, Fe等の溶質原子を転位芯ないしは拡張転位の積層欠陥に偏析させて交差すべりを引き起こすこと、及び微細な変形双晶を形成させてすべり転位を阻止することの二つの方法により加工硬化させ、その後、時効処理により静的ひずみ時効硬化させて強化するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明Co-Ni基合金は、Co, Ni, Crをマトリクスに、Mo, Nb, Fe等を添加して強化するものである。主たる相は面心立方格子相から成り、微量の第二相が存在する場合もある。しかし、本発明Co-Ni基合金は、加工誘起マルテンサイト相(ϵ 相)や γ' 相のような最密六方格子相は、透過電子顕微鏡(日立製作所製H-800)による1千〜5万倍での組織観察や、X線回折装置(理学電機製ロータフレックス・ディフラクトメーター)によるX線回折でも存在は認められない。

【0007】本発明Co-Ni基合金は、積層欠陥エネルギーが低く、周囲温度が室温であるような冷間塑性加工を施すことにより、原子半径の大きさが1.25ÅであるCo, Ni, Crに比べ、原子半径の大きいあるいは近似しているMo, Nb, Fe等の溶質原子が、転位芯ないしは拡張転位の積層欠陥に強く引き付けられて偏析して交差すべりが起き難くなるため、高い加工硬化能が発現する。即ち、原子半径の大きさが1.2Å以上の元素であればこの効果は顕著になる。

【0008】また、加工による塑性変形に伴って、母相に厚さ1 μ mから0.1 μ mの微細な Σ 3双晶(その他に Σ 9双晶が形成されている場合がある)の変形双晶が高密度に形成され、すべり転位を阻止する働きをすることによっても高い加工硬化能が得られる。さらに本発明Co-Ni基合金は、冷間塑性加工により高強度特性を付与した後、200℃以上再結晶温度以下の温度で時効処理することにより、転位芯ないしは拡張転位の積層欠陥にMo, Nb, Fe等の溶質原子が引き付けられ転位を固着する、いわゆる静的ひずみ時効により、一層高い強度特性が得られる。

【0009】なお、本発明Co-Ni基合金の高い加工硬化能は室温のみならず高温下においても発現するた

め、高温強度特性も高いという特徴を有している。本発明Co-Ni基合金は、室温から高温までの温度領域における引張試験の真応力-真ひずみ曲線上に、室温から約700℃までの温度領域で降伏後に直線的な加工硬化挙動が現れる。そして、室温から温度上昇とともに降伏強度、引張強さは低下して約500℃で極小となる。その極小となる温度で応力振動(セレーション)が現れ、その温度以上では温度の上昇とともに降伏強度、引張強さ、応力振動の振幅は増大し、約700℃で極大となる。この応力振動の発現と降伏強度、引張強さの増大は動的ひずみ時効によるものであり、温度が上昇するにつれてMo, Nb, Fe等の溶質原子と転位の相互作用が強くなる結果、変形中に溶質原子が転位芯や拡張転位の積層欠陥に偏析するため拡張転位の収縮が起き難くなり、転位の交差すべりあるいは上昇運動が起き難くなることによる。

【0010】組成は重量比で少なくとも、Co28〜40%、Cr18〜25%、Mo7〜12%、Mn, Tiの1種以上0.1〜1.0%、Fe1.1〜3.0%、Nb0.5〜2.0%、C \leq 0.05%、Ni26〜45%、及び不可避不純物より成る。この組成に、ミッシュメタル、Y, Ce, B, Mgの1種以上を0.0005〜0.0500%加えてもよい。

【0011】次に組成範囲を前記のように限定した理由を説明する。Coはそれ自体加工硬化能が大きく、切り欠け脆さを減じ、疲労強度を高め、高温強度を高める効果があるが、28%未満ではその効果が弱く、40%を越えるとマトリクスが硬くなり過ぎて加工困難となり、また、面心立方格子相が最密六方格子相に対して不安定になるため、28〜40%とした。

【0012】Niは面心立方格子相を安定化し、加工性を維持し、耐食性を高める効果があるが、本発明合金のCo, Cr, Mo, Nb, Feの組成範囲において、Niが26%未満では安定した面心立方格子相を得ることが困難であり、45%を越えると機械的強度が低下することから、26〜45%とした。Crは耐食性を確保するのに不可欠な成分であり、またマトリクスを強化する効果があるが、18%未満では優れた耐食性を得る効果が弱く、25%を越えると加工性及び靱性が急激に低下することから、18〜25%とした。

【0013】Moはマトリクスに固溶してこれを強化する効果、加工硬化能を増大させる効果、及びCrとの共存において耐食性を高める効果があるが、7%未満では所望する効果が得られず、12%を越えると加工性が急激に低下すること、及び脆い σ 相が生成しやすくなることから、7〜12%とした。Nbはマトリクスに固溶してこれを強化する効果、及び加工硬化能を増大させる効果があるが、0.5%未満ではこの効果が弱く、2.0%を越えると硬くなり過ぎ加工性が低下することから、0.5〜2.0%とした。

【0014】Feはマトリクスに固溶してこれを強化する効果があるが、多過ぎると耐酸化性が低下する。1、1～3、0%で好ましい結果が得られた。なお、MoとNbとFeとを複合して用いれば、MoとNb、MoとFeの複合で用いるよりもマトリクスの固溶強化と加工硬化を著しく増大させ、室温及び高温において得られる引張最大強度を著しく高め、また、高温における引張強度の極大が現れる温度を高温側に移行させる効果も大きくなることがわかった。

【0015】Mnは脱酸、脱硫の効果、及び面心立方格子相を安定化する効果があるが、多過ぎると耐食性、耐酸化性を劣化させる。0、1～1、0%で好ましい結果が得られた。Tiは強い脱酸、脱窒、脱硫の効果、及び焼塊組織の微細化の効果があるが、0、1%未満ではその効果が弱く、例えば0、7%では問題がないが、多過ぎると合金中に介在物が増えたり、 κ 相(Ni₃Ti)が析出して靱性が低下することから、0、1～1、0%とした。

【0016】ミッシュメタル、Y、Ceはいずれも合金の清浄度を向上し、熱間加工性を著しく改善する。二次的効果として靱性の向上、粒界腐食の改善の効果もある。本発明Co-Ni基合金は、これらの元素を加えなくても靱性及び耐食性に優れているが、これらの元素を加えることによりさらに向上する。0、0005～0、0500%で好ましい結果が得られた。

【0017】B、Mgは共に熱間加工性を改善する効果があるが、多過ぎると逆に熱間加工性が低下し割れ易くなる。いずれも0、0005～0、0500%で好ましい結果が得られた。Cはマトリクスに固溶するほか、Cr、Mo、Nb等と炭化物を形成するが、0、05%を越えると靱性の低下、耐食性の劣化の原因となるので、0、05%以下とした。

【0018】なお、本発明Co-Ni基合金の最適組成の一例は次の通りである。組成は重量比で、Co31～37%、Cr19～21%、Mo9～11%、Mn0、1～0、5%、Ti0、3～0、7%、Fe1、1～2、1%、Nb0、8～1、2%、ミッシュメタル0、001～0、020%、B0、001～0、010%、Mg0、001～0、010%、C \leq 0、03%、Ni29～35%、及び不可避不純物より成る。

【0019】前記組成のCo-Ni基合金を真空溶解炉で溶製する。溶製したインゴットを一般的な加工により塑性加工するが、最終的に室温で加工率20～90%の冷間塑性加工を施す。ここで加工率を20%以上としたのは、前記の理由による加工硬化が発現する下限値を示しているからであり、加工率を90%以下としたのは、加工率が90%を越えると靱性が急激に低下するからである。本発明Co-Ni基合金における、最適組成での望ましい冷間加工率は、30～80%である。本発明Co-Ni基合金は冷間塑性加工のままで優れた強度特

性を有する高弾性合金であるが、冷間塑性加工後、200～730℃の温度で真空中または無酸化雰囲気中で時効処理することにより、静的ひずみ時効により時効硬化して一層高い強度特性を有する高弾性合金になる。ここで、温度を200℃以上としたのは、時効硬化が発現する下限温度を示しているからであり、730℃以下としたのは、この温度を越えると再結晶により軟化が始まるからである。本発明Co-Ni基合金における最適組成での十分な時効硬化と靱性が得られる望ましい時効処理温度は、440～650℃である。

【0020】

【実施例】以下実施例に基づいて詳細に説明する。本発明のCo-Ni基合金と、比較材として代表的なCo基合金とを用い、冷間圧延加工率と時効処理温度を変えて厚さ0、13mmの圧延材を幾種類か作成した。また、同様に冷間線引き加工率と時効処理温度を変えて線径0、4mmの線材を幾種類か作成した。

【0021】図8に、用いた合金の組成を重量比で示す。A～Fは本発明Co-Ni基合金例であり、G、Hは比較材としてのCo基合金である。図9に、各合金の塑性加工性と、加工率が80%で、600℃で2時間時効処理した場合の、時効処理後の引張強さとビッカース硬度を示す。本発明Co-Ni基合金は、Co基合金に比べ塑性加工性はほぼ同等であり、引張強さ、ビッカース硬度が高く機械的強度に優れていることがわかる。

【0022】図1に、本発明Co-Ni基合金の実施例合金Cの均一化熱処理(1050℃×24hr)後の光学顕微鏡組織を示す。これから面心立方格子相であることがわかる。図2に、均一化熱処理後、室温で70%の加工率で圧延した実施例合金Cの電子顕微鏡暗視野像(a)と電子回折図形(b)を示す。(a)で観察される厚さが1 μ m以下の薄い板状組織2は圧延加工前には認められないことから、塑性加工によって生じた変形双晶であり、(b)の電子回折図形を指数づけした図3により Σ 3双晶であることがわかる。また、マトリクスは70%の冷間圧延を施しても面心立方格子相のままであることがわかる。

(a)と電子回折図形(b)を示す。(a)で観察される厚さが1 μ m以下の薄い板状組織2は圧延加工前には認められないことから、塑性加工によって生じた変形双晶であり、(b)の電子回折図形を指数づけした図3により Σ 3双晶であることがわかる。また、マトリクスは70%の冷間圧延を施しても面心立方格子相のままであることがわかる。

【0023】図4に、実施例合金Cにおける加工率80%の圧延材を、温度を変えながら時効処理した場合の引張強さと時効処理温度との関係を示す。時効処理温度が200℃から730℃の間で時効硬化しており、特に、440℃から650℃の間で時効硬化が顕著であることがわかる。図5に、均一化熱処理した実施例合金Cの、室温(R、T、)から1123K(850℃)までの温度下での引張試験における真応力-真ひずみ曲線を示す。室温から973K(700℃)までの温度領域で降伏後に直線的な加工硬化挙動が現れ、室温から温度を上昇させるとともに降伏強度、引張強さは低下して773K(500℃)で極小を示す。773Kで曲線上に波状が現れ、応力振動を起こしていることが認められる。7

73Kから温度の上昇とともに降伏強度、引張強度、応力振動の振幅は増大し、973K(700℃)で極大となる。さらに温度が上昇し1073Kでは、400MPa付近までは直線的な加工硬化挙動を示すが600MPa付近を過ぎてからは放物線的な加工硬化挙動を示し、強度も低下している。1123Kでは、直線的な加工硬化挙動を示す応力範囲が200MPa付近までと非常に狭くなり、強度はさらに低下している。(kgf/mm²とMPaとの換算は次の通りである。1kgf/mm² = 9.80665 MPa)

図6に、均一化熱処理した実施例合金Cに室温で約10%の伸び変形を与えた場合の透過電子顕微鏡組織を示す。転位は平面性が高く均一に分布しており、積層欠陥エネルギーが低いことを示唆している。

【0024】図7に、均一化熱処理した実施例合金Cに973K(700℃)で約10%の伸び変形を与えた場合の透過電子顕微鏡組織を示す。転位のほとんどは幅の広い拡張転位の積層欠陥をともなっていることがわかる。さらに、電界放射型透過電子顕微鏡(日立製作所製HF-2000)による元素の定量分析から、拡張転位の積層欠陥面あるいはその近くにMo、Nb、Fe等の溶質原子が偏析していることが確認されている。

【0025】次に、Co-Ni-Cr合金にMo、Nb、Feを単独あるいは複合添加した場合の室温及び高温における強度に与える効果を示す。図10に、均一化熱処理した実施例合金C(Co-Ni-Cr合金にMo、Nb、Feが複合同時添加されている)、Co-Ni-Cr合金、Co-Ni-Cr-Mo合金、Co-Ni-Cr-Mo-Nb合金、Co-Ni-Cr-Mo-Fe合金の室温(R.T.)、873K(600℃)、及び973K(700℃)における降伏応力(0.2%流動応力σ_{0.2})と引張強度(σ_m)を示す。Co-Ni-Cr合金にMoとNbを複合同時添加した合金は、Moの単独添加よりも降伏応力、引張強度いずれも増大する。Co-Ni-Cr合金にMoとFeを複合同時添加した合金は、Moの単独添加に比べて、降伏応力は増大するが引張強度は減少する。このことは、Mo、Nbはマトリックスの固溶強化と加工硬化能を増大する二つの効果を有するが、Feはマトリックスの固溶強化にのみ効果があることを示唆している。Co-Ni-Cr合金にMo、Nb、Feが複合同時添加されている実施例合金Cは、降伏応力、引張強度が他の合金よりも高く、また、高温における強度の極大が得られる温度が973Kと高温側に移行して、得られる最大強度を著しく高くするという、Mo、NbあるいはMo、Feの複合同時添加では得られない効果があることがわかる。

【0026】次に、厚さ0.13mmの圧延材を1050℃で3時間真空中で焼純した後、粒度1000番のサンドペーパーで表面を研磨した試料を用いて、各種薬液(濃度10%、液温60℃)に浸漬し、単位時間、単位

面積当たりの腐食減量(mg/cm²・hr)を調べた。その結果を図11に示す。本発明Co-Ni基合金はCo基合金に比べ腐食減量が小さく、耐食性に優れていることがわかる。

【0027】次に、厚さ0.13mmの圧延材の時効処理後の試料を用いて、両振りの曲げ疲労試験により疲労強度を調べた。図12に各合金の疲労限界を示す。本発明Co-Ni基合金の疲労限界は95~103kgf/mm²であり、Co基合金の疲労限界75~81kgf/mm²に比べ遥かに高く、疲労強度に優れていることがわかる。

【0028】

【発明の効果】本発明は、以上説明したような形態で実施され、以下に記載されるような効果を奏する。本発明Co-Ni基合金は、機械的強度が高く、疲労強度も高く、耐食性に優れ、さらに、耐熱性にも優れている高弾性合金なので、精密機器用ばね、医療機器、半導体製造に用いる特殊ガス供給用バルブのダイヤフラム、耐熱部品等、高負荷、高耐食性、高信頼性を必要とする機器に利用して有効であり、小型化への対応、メンテナンスフリー化等を可能にするという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明Co-Ni基合金の均一化熱処理(1050℃×24hr)後の光学顕微鏡写真による組織図の代用写真である。

【図2】均一化熱処理後、70%の加工率で冷間圧延した本発明Co-Ni基合金の電子顕微鏡写真(暗視野像)による組織図の代用写真(a)と、電子回折図形(b)である。

【図3】(b)の電子回折図形を指数づけして、[110]を回転軸として71°の回転関係を持つΣ3双晶を示す図である。

【図4】本発明Co-Ni基合金の実施例である合金Cにおける、冷間加工率が80%で、厚さ0.13mmの圧延材の、引張強度と時効処理温度との関係を示す図である。

【図5】本発明Co-Ni基合金の実施例である合金Cにおける、室温(R.T.)から1123K(850℃)までの温度下での、真応力-真ひずみ曲線を示す図である。

【図6】本発明Co-Ni基合金の実施例である合金Cにおける、室温で約10%の伸び変形を与えた場合の、透過電子顕微鏡写真による組織図の代用写真である。

【図7】本発明Co-Ni基合金の実施例である合金Cにおける、973K(700℃)で約10%の伸び変形を与えた場合の、透過電子顕微鏡写真による組織図の代用写真である。

【図8】各合金の組成を重量比で示した表である。

【図9】各合金の特性を示した表である。

【図10】均一化熱処理した各合金の特性を示す表であ

る。

【図11】各合金の各種薬液に浸漬した時の腐食減量を示す表である。

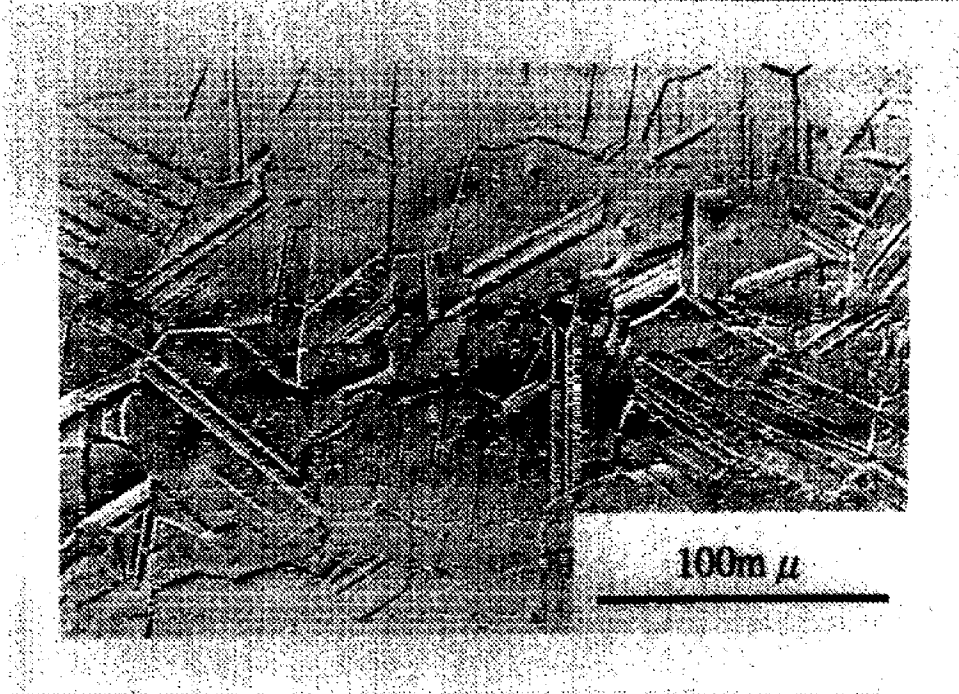
【図12】各合金の疲労限界を示す表である。

【符号の説明】

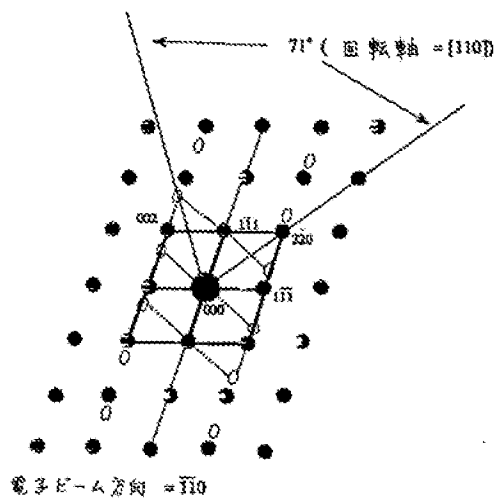
- 1 マトリクス
- 2 $\Sigma 3$ 双晶

【図1】

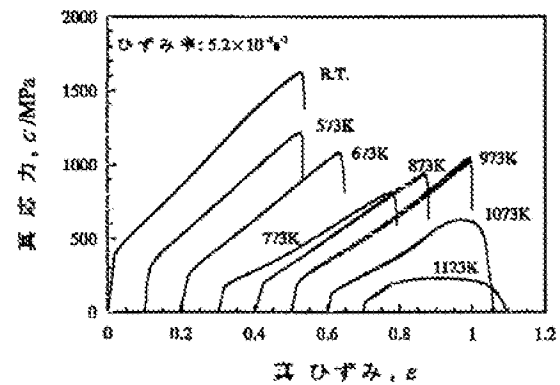
図面代用写真



【図3】

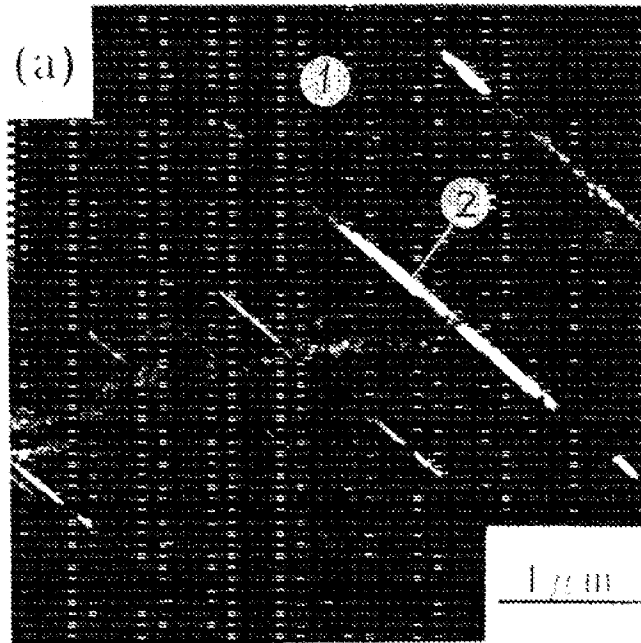


【図5】



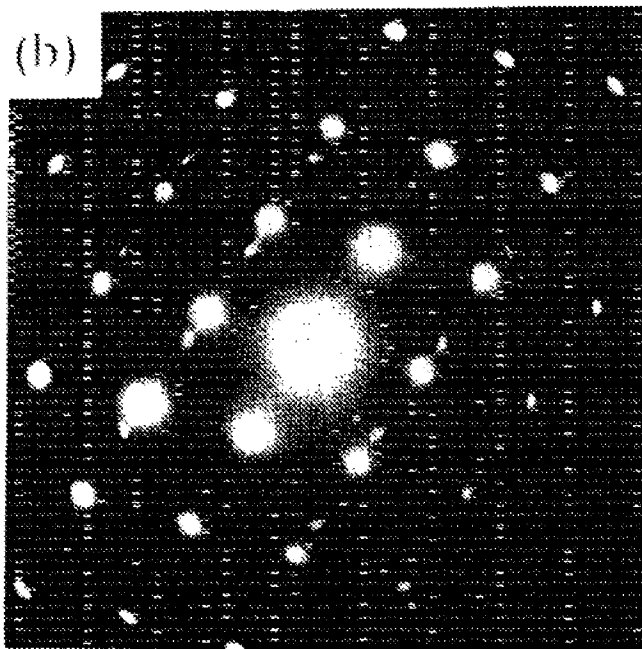
【図2】

図面代用写真

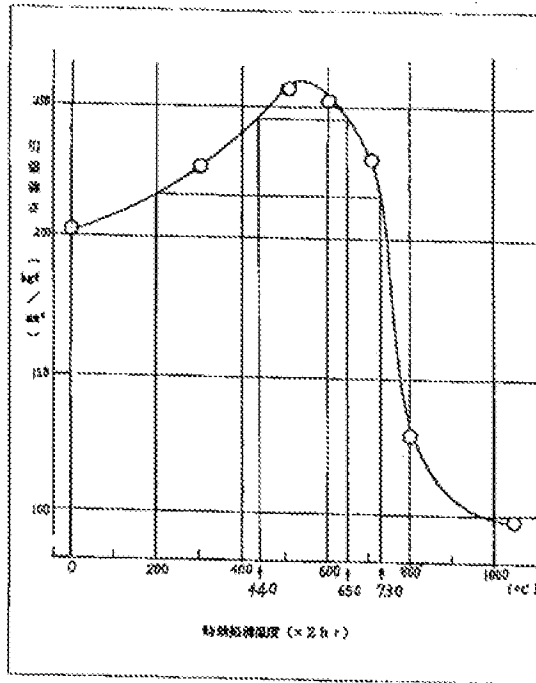


【図12】

特性 合金	疲労限界 (kgf/cm ²)
合金 A	102
B	100
C	103
D	95
E	101
F	98
合金 G	75
H	81



【図4】



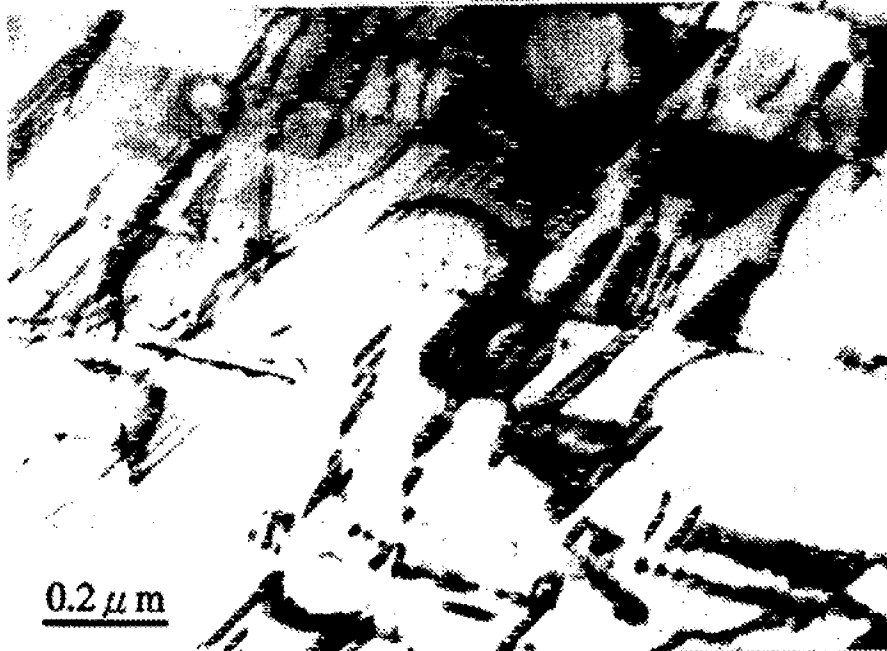
【図9】

特性	引張強さ (kgf/mm²)		ビッカース硬度 (HV)		塑性加工性	
	圧延材	鍛材	圧延材	鍛材	圧延加工	鍛造加工
合金 A	249	268	641	666	◎	○
B	247	266	648	670	○	○
C	262	275	645	668	◎	◎
D	265	301	678	703	○	△
E	243	262	631	655	◎	○
F	230	255	629	651	◎	◎
合金 G	211	237	589	604	◎	◎
H	225	250	605	628	○	○

◎: 優れている ○: 良 △: やや劣る

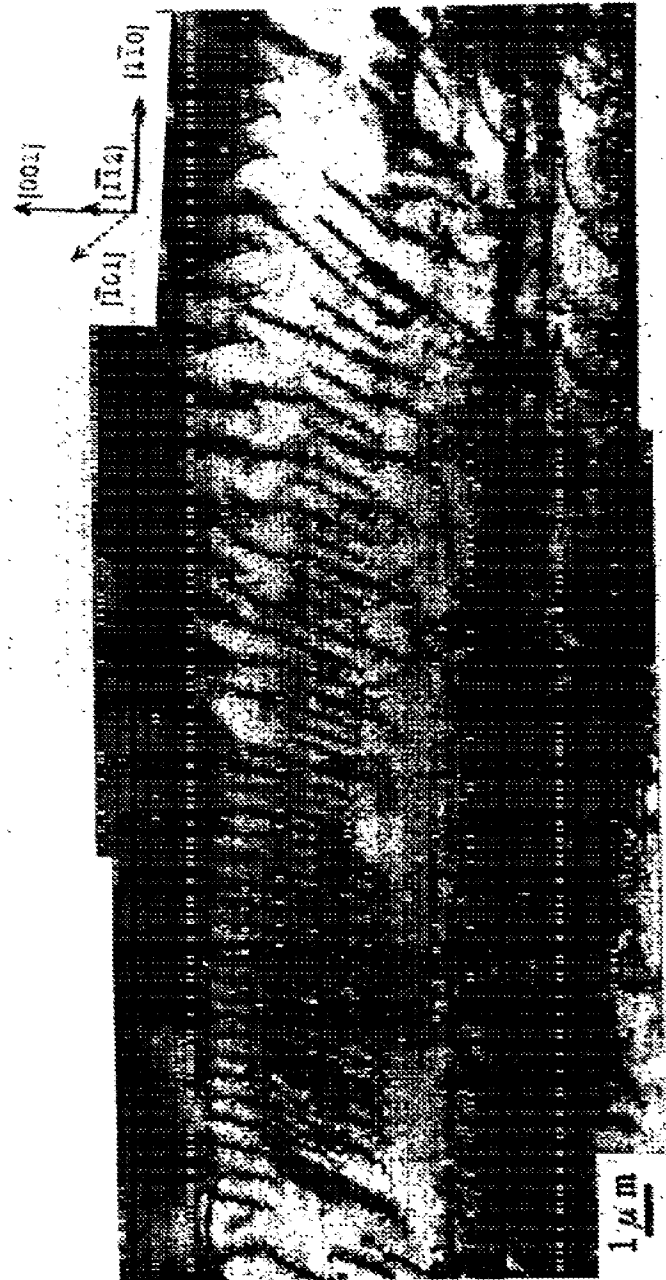
【図7】

図面代用写真



【図6】

図面代用写真



【図8】

(wt%)

	C	Co	Cr	Mo	W	Nb	Be	Mn	Si	Ti	Al	Fe	Ni	Wt	B	Mg
合金A	0.01	29.6	21.0	9.2	—	1.1	—	0.2	—	0.5	—	1.5	26.8	0.01	0.01	0.01
B	0.02	25.9	24.8	9.1	—	1.3	—	0.3	—	0.8	—	1.8	25.2	0.01	0.01	0.01
C	0.02	24.1	25.3	10.8	—	1.1	—	0.2	—	0.6	—	1.4	22.3	0.01	0.01	0.01
D	0.01	28.5	22.7	11.8	—	1.0	—	0.2	—	0.5	—	2.0	31.7	0.01	0.01	0.01
E	0.01	28.5	21.5	10.3	—	1.9	—	0.3	—	0.6	—	1.7	25.2	0.01	0.01	0.01
F	0.02	23.0	18.2	8.0	—	2.0	—	0.2	—	0.5	—	1.7	40.4	0.01	0.01	0.01
合金G	0.02	26.3	12.0	4.1	4.0	—	—	0.8	0.9	0.5	0.1	22.7	16.5	—	—	—
H	0.06	40.0	20.0	7.0	—	—	0.8	2.0	0.3	—	—	16.8	15.0	—	—	—

重量：ミリグラム

【図10】

単位：MPa

合金	特性	R. T.		873K		973K	
		$\sigma_{0.2}$	σ_{ss}	$\sigma_{0.2}$	σ_{ss}	$\sigma_{0.2}$	σ_{ss}
Co-Ni-Cr合金		127	1154	92	571	81	320
Co-Ni-Cr-Wo 合金		281	1371	178	925	125	705
Co-Ni-Cr-Wo-Nb合金		361	1470	185	973	173	850
Co-Ni-Cr-Wo-Fe合金		343	1334	180	888	174	656
実施例合金C		400	1523	188	910	203	1020

【図11】

(mg/cm²・hr)

合金	塩酸	硝酸	硫酸	塩化第二鉄	塩化第二銅
合金A	0.1248	0.0007	0.0012	0.0010	0.0030
B	0.1022	0.0005	0.0009	0.0008	0.0023
C	0.1230	0.0006	0.0010	0.0007	0.0027
D	0.0995	0.0005	0.0008	0.0006	0.0021
E	0.1150	0.0006	0.0009	0.0006	0.0028
F	0.1351	0.0010	0.0015	0.0012	0.0037
合金G	0.2720	0.0019	0.2070	2.7450	0.0098
H	0.1936	0.0011	0.1853	2.1173	0.0062

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 22 F 1/00

識別記号

623

625

630

FI

C 22 F 1/00

623

625

630F

630B

630A

630C

630G

640

640A

641

641B

675

675

685

685

686

686

691

691B

694

694A

(72)発明者 千葉 晶彦

岩手県盛岡市北松園一丁目13-12